

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-264507
(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl. G02B 1/11
B32B 7/02
C08F 2/46
C08F 20/22
C08J 7/04
C08J 7/06
C09K 3/16
G02B 1/10
// C08L101:00

(21)Application number : 2000-073448 (71)Applicant : NOF CORP
(22)Date of filing : 16.03.2000 (72)Inventor : MORIMOTO YOSHIHIRO
IKEDA TOMOYUKI
KIMURA YASUHIRO

(54) REFLECTION REDUCING MATERIAL, PRODUCING METHOD AND USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reflection reducing material having both high reflection reducing performance and antistatic ability, a method for producing the material and its use.

SOLUTION: The reflection reducing material has a hard coat layer and a reflection reducing layer on one face or both faces of a transparent substrate directly or by way of one or more layers and the hard coat layer has antistatic function. The hard coat layer having antistatic ability is formed on the transparent substrate and the reflection reducing layer comprising a high refractive index layer and a low refractive index layer is formed on the hard coat layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The anti-reflection material which is an anti-reflection material which comes to prepare a rebound ace court layer and an anti-reflection layer for one side or both sides of a transparency base material through direct or an one or more-layer layer, and is characterized by this rebound ace court layer having an antistatic function.

[Claim 2] It is the anti-reflection material according to claim 1 which is the layer to which an anti-reflection layer consists of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, and this high refractive-index layer contains an inorganic material 60% of the weight or more in a configuration layer.

[Claim 3] The anti-reflection material according to claim 2 whose inorganic material of a high refractive-index layer is a metallic-oxide particle.

[Claim 4] The anti-reflection material according to claim 3 which is one sort chosen from the group which a metallic-oxide particle becomes from titanium oxide, cerium oxide, and a zinc oxide, or two sorts or more.

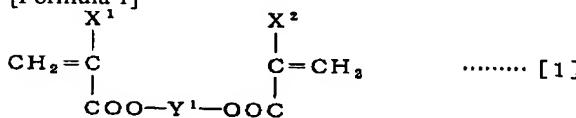
[Claim 5] An anti-reflection material given in either of claim 1 to which a rebound ace court layer comes to contain 70% of the weight or more of an organic compound in a configuration layer to the 4th term.

[Claim 6] An anti-reflection material given in either of claims 1-5 whose surface-electrical-resistance values of a rebound ace court layer are two or less 1012 ohm/cm.

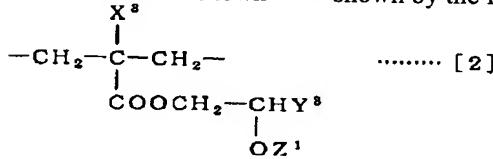
[Claim 7] An anti-reflection material given in any 1 term of claim 2 to which a low refractive-index layer comes to contain a fluorine polymer in a configuration layer to the 6th term.

[Claim 8] The anti-reflection material according to claim 7 which is the thing which comes to carry out polymerization hardening of the fluorine-containing monomer the fluorine polymer of a low refractive-index layer is indicated to be by the following formula [1].

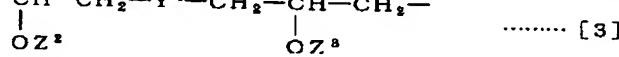
[Formula 1]



It is that [X1 and X2 are the same or a different radical, and a hydrogen atom or a methyl group is shown. Y1 (i) The fluoro alkylene group of carbon numbers 1-14 which has two or more fluorine atoms, (ii) The cyclo alkylene group of carbon numbers 3-14 which has four or more fluorine atoms, -(iii) C(Y2)-HCH2-radical (however, Y2) the fluoro alkyl group of the carbon numbers 1-14 which have three or more fluorine atoms, or the cycloalkyl radical of the carbon numbers 3-14 which have four or more fluorine atoms is shown -- ** shown by the formula [2] of (iv) following -- [Formula 2]



(-- it is the radical the fluoro alkyl group of the carbon numbers 1-14 in which Y3 has two or more fluorine atoms here, and X3 are shown by a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3, and Z1 is indicated to be by the hydrogen atom, acrylic-acid residue, or methacrylic-acid residue.) -- or ** shown by the general formula [3] of (v) following -- [Formula 3]



(They are the fluoro alkylene group of the carbon numbers 1-14 in which Y4 has two or more fluorine atoms here, and that Z2 and Z3 are the same or the radical which is a different radical and is shown by the hydrogen atom, acrylic-acid residue, or methacrylic-acid residue.)]

[Claim 9] The manufacture approach which is the manufacture approach of the anti-reflection material a publication, and becomes any 1 term of claim 1 to the 8th term from the following process of 1-3.
Process 1 (formation of a rebound ace court layer)

The coating liquid for antistatic rebound ace court layers is applied to the front face of a transparency base material by wet coating, is hardened with an activity energy line or heat, and a rebound ace court layer is formed.

Process 2 (formation of a high refractive-index layer)

The coating liquid for high refractive-index layers containing a metallic-oxide particle is applied to the front face of the base material in which the rebound ace court layer produced at said process 1 was formed, with a wet coating method, is hardened on it with an activity energy line or heat, and a high refractive-index layer is formed in it.

Process 3 (formation of a low refractive-index layer)

The coating liquid for low refractive-index layers containing a fluorine-containing monomer is applied to the front face of the base material in which the rebound ace court layer and high refractive-index layer which were produced at said process 2 were formed, with a wet coating method, is hardened on it with an activity energy line or heat, and a low refractive-index layer is formed in it.

[Claim 10] The anti-reflection nature electronic image display device using the anti-reflection material of claim 1 to the 8th term given in any 1 term.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an anti-reflection material, its manufacture approach, and its application.

[0002]

[Description of the Prior Art] If the low refractive-index layer which turns into the outermost layer of a transparency substrate from the matter of a low refractive index rather than a substrate is formed by one fourth of the thickness (about 100nm) of light wavelength, surface reflection decreases according to cross protection, and it is known that permeability will improve.

[0003] Moreover, by preparing further the layer from which a refractive index differs above between a low refractive-index layer and a substrate, the multilayer anti-reflection material which can suppress surface reflection more is known, and the multilayer anti-reflection material is applied as an anti-reflection material in the field for which reduction of the surface reflection in transparency substrate parts, such as an electric product, an optical product, and building materials, is needed. the layer for which a high refractive index is needed since the refractive index of the layer arranged in the middle in this multilayer anti-reflection material has big effect on optical-character ability -- inorganic materials, such as a metallic oxide, -- business -- *****.

[0004] As the formation approach of an anti-reflection layer, in magnesium fluoride etc., a solution, dispersion liquid, etc. are liquefied and the two-way-type method of the wet coating method (JP,7-48543,A, JP,9-314038,A) which applies to a base material, it is made to dry and is stiffened if needed is learned [ingredient / vacuum evaporation, the so-called dry coating method (JP,63-261646,A) which carries out sputtering, and]. The dry coating method had problems, like a large-sized facility of a high vacuum is required, and productivity is low among these. On the other hand, a wet coating method has little plant-and-equipment investment, and it is excellent in respect of the correspondence to productivity and large-area-izing.

[0005] However, in a wet coating method, in order to have to apply and stiffen an ingredient by the solution or dispersion liquid and to have to form a layer, when the layer of a high refractive index is constituted, resin and a monomer must be added as a binder in addition to the particle of an inorganic material. therefore, it is difficult to make high the refractive index of the high refraction layer which is the important factor of a two-layer anti-reflection material compared with the dry coating method -- etc. - - there was a problem.

[0006] On the other hand, in case an anti-reflection material is used for an electric product or an optical product, in order to suppress adhesion of the dust to the front face by static electricity, grant of an antistatic function is indispensable. The conductivity of extent from which a surface-electrical-resistance value becomes two or less 10¹² ohm/cm is required for the manifestation of this antistatic function. Although this conductivity could be attained in existence of the metallic oxide of a high refractive-index layer therefore, selection of the ingredient of a high refractive-index layer had a limit. For example, although conductive metallic oxide, such as indium oxide tin, and antimony oxide tin, tin oxide, was used, since titanium oxide with a more high refractive index, cerium oxide, etc. did not have conductivity, they were not able to be used.

[0007] As an antistatic film, the combination (JP,11-92750,A) of the antistatic layer and anti-reflection layer containing an antimony pentoxide acid zinc particle is known. However, although the demand of the antistatic engine performance was filled with this combination, there was a problem of neither the anti-reflection engine performance nor surface reinforcement becoming enough.

[0008] Moreover, in a two-layer anti-reflection material, in order to give an antistatic function, when the metallic oxide was added to rebound ace court layers, low refractive-index layers, etc. other than a high refractive-index layer, since the refractive index of these layers rose, the anti-reflection engine performance fell, or in order that the penetrable ability of light might decrease, there were problems -- sufficient optical-character ability is not obtained.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in the anti-reflection material and the 2nd purpose which combine the anti-reflection engine performance in which the first purpose of this invention is high, and antistatic ability offering the manufacture approach, and the 3rd purpose offering an application.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the following anti-reflection materials, the manufacture approach, and its application.

(1) The anti-reflection material which is an anti-reflection material which comes to prepare a rebound ace court layer and an anti-reflection layer for one side or both sides of a transparency base material through direct or an one or more-layer layer, and is characterized by this rebound ace court layer having an antistatic function.

(2) anti-reflection -- a layer -- high -- a refractive index -- a layer -- and -- low -- a refractive index -- a layer -- from -- constituting -- having -- **** -- this -- high -- a refractive index -- a layer -- an inorganic material -- a configuration -- a layer -- inside -- 60 -- % of the weight -- more than -- containing -- a layer -- it is -- (-- one --) -- a publication -- an anti-reflection material .

(3) The anti-reflection material given in (2) the given inorganic material of a high refractive-index layer is a metallic-oxide particle.

(4) The anti-reflection material given in (3) which is one sort chosen from the group which a metallic-oxide particle becomes from titanium oxide, cerium oxide, and a zinc oxide, or two sorts or more.

(5) An anti-reflection material given in (1) to (4) to which a rebound ace court layer comes to contain 70% of the weight or more of an organic compound in a configuration layer.

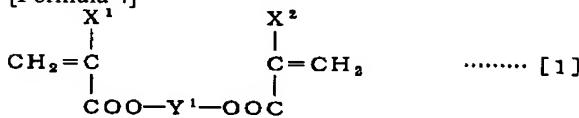
(6) An anti-reflection material given in (1) to (5) whose surface-electrical-resistance values of a rebound ace court layer are two or less 1012 ohm/cm.

(7) An anti-reflection material given in (2) to (6) to which a low refractive-index layer comes to contain a fluorine polymer in a configuration layer.

(8) The anti-reflection material given in (7) which is the thing which comes to carry out polymerization hardening of the fluorine-containing monomer the fluorine polymer of a low refractive-index layer is indicated to be by the following formula [1].

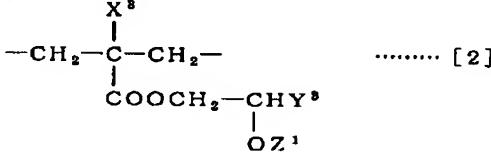
[0011]

[Formula 4]



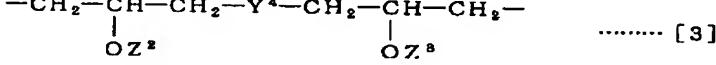
[0012] It is that [X1 and X2 are the same or a different radical, and a hydrogen atom or a methyl group is shown. Y1 (i) The fluoro alkylene group of carbon numbers 1-14 which has two or more fluorine atoms, (ii) The cyclo alkylene group of carbon numbers 3-14 which has four or more fluorine atoms, -(iii) C(Y2)-HCH2-radical (however, Y2) the fluoro alkyl group of the carbon numbers 1-14 which have three or more fluorine atoms, or the cycloalkyl radical of the carbon numbers 3-14 which have four or more fluorine atoms is shown. (iv) Radical shown by the following formula [2] [0013]

[Formula 5]



[0014] (-- it is the radical the fluoro alkyl group of the carbon numbers 1-14 in which Y3 has two or more fluorine atoms here, and X3 are shown by a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3, and Z1 is indicated to be by the hydrogen atom, acrylic-acid residue, or methacrylic-acid residue.) -- or radical [0015] shown by the general formula [3] of (v) following

[Formula 6]



[0016] (They are the fluoro alkylene group of the carbon numbers 1-14 in which Y4 has two or more fluorine atoms here, and that Z2 and Z3 are the same or the radical which is a different radical and is shown by the hydrogen atom, acrylic-acid residue, or methacrylic-acid residue.)

(9) The manufacture approach which is the manufacture approach of the anti-reflection material any one publication of (8) from the above (1), and consists of the following process of 1-3.

Process 1 (formation of an antistatic rebound ace court layer)

The coating liquid for antistatic rebound ace court layers is applied to the front face of a transparency base material by wet coating, is hardened with an activity energy line or heat, and a rebound ace court layer is formed.

Process 2 (formation of a high refractive-index layer)

The coating liquid for high refractive-index layers containing a metallic-oxide particle is applied to the front face of the base material in which the rebound ace court layer produced at said process 1 was formed, with a wet coating method, is hardened on it with an activity energy line or heat, and a high refractive-index layer is formed in it.

Process 3 (formation of a low refractive-index layer)

The coating liquid for low refractive-index layers containing a fluorine-containing monomer is applied to the front face of the base material in which the rebound ace court layer and high refractive-index layer which were produced at said process 2 were formed, with a wet coating method, is hardened on it with an activity energy line or heat, and a low refractive-index layer is formed in it.

(10) The anti-reflection nature electronic image display device using the anti-reflection material of the above (1) to (9) given in any one.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Especially as the quality of the material of the transparency base material used for this invention, although not limited, glass, polyethylene terephthalate (PET), a polycarbonate (PC), a polymethyl-methacrylate (PMMA) copolymer, triacetyl cellulose (TAC), polyolefine (PO), a polyamide (PA), a polyvinyl chloride (PVC), etc. can be mentioned preferably, for example. In light transmission, transparency here is 30% or more, and is 80% or more still more preferably 50% or more more preferably.

[0018] Although especially the configuration of a transparency base material is not limited, the thing of the shape of tabular or a film is mentioned, for example. A film-like thing is preferably mentioned from the point of productivity and transportability. As thickness of a film, a 10-500-micrometer thing is mentioned more preferably than the point of transparency and workability.

[0019] In this invention, a rebound ace court layer is a layer [between / the transparency base materials of an anti-reflection layer and the above] aiming at the improvement in a degree of hardness, and grant of an antistatic function. This layer can use an inorganic material, organic materials, or such mixture. Although especially the formation approach of a layer is not limited, the thickness has desirable 2-20 micrometers. Since problems, such as a fall of flexibility, will arise if it is difficult to obtain sufficient degrees of hardness, such as a fall of a pencil degree of hardness, if thickness is set to less than 2 micrometers and it exceeds 20 micrometers, it is not desirable. Although especially limitation is not carried out, more than H of the degree of hardness of a

rebound ace court layer is desirable by the pencil degree of hardness.

[0020] As an organic material used for the aforementioned layer, silicon compounds, such as many organic functions or monofunctional acrylic ester (meta), and ethyl silicate, etc. are mentioned, for example. Moreover, as an ingredient for giving antistatic ability, the organic monomer which has quarternary ammonium salt as a configuration part, for example, a polymer, and a metallic-oxide particle are mentioned.

[0021] as the organic monomer which has the aforementioned quarternary ammonium salt as a configuration part -- for example, chlorination (meta) ethyl-acrylate trimethylammonium and bromination (meta) -- ethyl-acrylate trimethylammonium, chlorination (meta) acrylic-acid-2-hydroxypropyl trimethylammonium, and bromination (meta) -- acrylic-acid (meta) derivatives, such as acrylic-acid-2-hydroxypropyl trimethylammonium, chlorination vinylbenzyl trimethylammonium, and bromination -- styrene derivatives, such as vinylbenzyl trimethylammonium, etc. are mentioned. Moreover, as a polymer, a copolymer with monomers, such as the homopolymer and acrylic-acid (meta) derivative of said monomer, a styrene derivative, an itaconic-acid derivative, and a fumaric-acid derivative, etc. is mentioned. One kind or two kinds or more can be used for an organic monomer and a polymer.

[0022] As the aforementioned metallic-oxide particle, tin oxide, phosphorus dope tin oxide, indium oxide tin, antimony oxide tin, antimony oxide zinc, zinc-oxide aluminum, etc. are mentioned, for example. Especially, tin oxide, indium oxide tin, and antimony oxide tin are mentioned preferably.

[0023] As for the mean particle diameter of a particle, it is desirable that it is below light wavelength. Since transparency will fall remarkably if it becomes more than light wavelength, it is not desirable. It is desirable that it is especially 0.1 micrometers or less.

[0024] When adding inorganic substances, such as a metallic-oxide particle, it is desirable that the amount is 30 or less % of the weight during the configuration of a layer. Since the optical-character ability when the refractive index of a layer rising and forming an anti-reflection layer will deteriorate if 30 weight sections are exceeded, it is not desirable.

[0025] In the range which does not spoil the effectiveness of this invention other than the aforementioned compound, other components may be included in a rebound ace court layer. Especially other components are not limited and additives, such as an inorganic bulking agent, inorganic or an organic pigment, a polymer and a polymerization initiator, polymerization inhibitor, an anti-oxidant, a dispersant, a surface active agent, light stabilizer, a light absorption agent, and a leveling agent, etc. are mentioned. Moreover, as long as it makes it dry after membrane formation in a wet coating method, the solvent of the amount of arbitration can be added.

[0026] It is desirable that it is two or less [1012ohms //cm] as a surface-electrical-resistance value of rebound ace court **** used for this invention. Since the antistatic effectiveness becomes less enough when 1012 ohm/cm 2 is exceeded, it is not desirable. According to this invention, even after forming an anti-reflection layer, the surface-electrical-resistance value of a rebound ace court layer can be maintained at the comparable range.

[0027] As for a rebound ace court layer, in this invention, forming with a wet coating method is more desirable than the field of productivity. As the approach of wet coating, it is well-known, and the roll coat method, a spin coat method, a dip coating method, etc. are well mentioned as a typical thing. The approaches of forming continuously, such as the roll coat method, are more desirable than the point of productivity. Moreover, after forming a layer, an activity energy-line exposure and heating can perform a hardening reaction.

[0028] Moreover, one or more kinds of functions, such as anti-dazzle ** Newton ring prevention, cutoff of the light of specific wavelength, improvement in adhesion, and color tone amendment, can be given to a rebound ace court layer if needed.

[0029] In this invention, an anti-reflection layer may be conventionally well-known, and the formation approach of a layer is not limited, either. For example, approaches, such as the dry coating method and a wet coating method, can be taken. Productivity, the field twist of cost, especially the wet coat method are desirable. As the approach of wet coating, it is well-known, and the roll coat method, a spin coat method, a dip coating method, etc. are well mentioned as a typical thing. The approaches of forming continuously, such as the roll coat method, are more desirable than the point of productivity.

[0030] An anti-reflection layer can be formed as a monolayer or multilayer structure on a base material. For example, the two-layer structure which consists of the monolayer of a low refractive-index layer or a high refractive-index layer, and a low refractive-index layer is mentioned. The thing of two-layer structure is preferably mentioned from the viewpoint of productivity, cost, and the anti-reflection effectiveness.

[0031] as a refractive index of an anti-reflection layer, the layer formed is a low refractive index from the layer [directly under] of it -- things are made into requirements and, as for the refractive index, it is desirable that it is in the range of 1.30-1.55. It is difficult to acquire anti-reflection effectiveness sufficient in wet coating when exceeding 1.55, and when it is less than 1.30, it is actually difficult to form a layer. Furthermore, since a high refractive-index layer needs to make a refractive index high than the low refractive-index layer formed right above to have two-layer structure, as for the refractive index, it is desirable that it is within the limits of 1.60-1.90. It is difficult to acquire anti-reflection effectiveness sufficient by less than 1.60, and it difficult to form the layer which exceeds 1.90 by wet coating.

[0032] Although the thickness of the anti-reflection layer of this invention changes with configurations of the class of base material, a configuration, and an anti-reflection layer, the much more same thickness as hit light wavelength or the thickness not more than it is desirable. For example, the thickness of thickness (nm) ≤ 200 of $125/nH \leq$ quantity refractive-index layer/nH and a low refractive-index layer is designed for the thickness of a high refractive-index layer as thickness (nm) ≤ 165 of $100/nL \leq$ low refractive-index layer/nL. However, nH and nL are the refractive indexes of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, respectively.

[0033] Especially as an inorganic material which constitutes a high refractive-index layer, although not limited, a zinc oxide, titanium oxide, cerium oxide, an aluminum oxide, an oxidization silane, tantalum oxide, an oxidization yttrium, an oxidization ytterbium, a zirconium dioxide, indium oxide tin, indium oxide tin, etc. are mentioned, for example. Titanium oxide, cerium oxide, and a zinc oxide are preferably mentioned especially from the point of a refractive index. Moreover, an organic monomer and a polymer can be used as a binder.

[0034] The high refractive-index layer containing the particle of the aforementioned inorganic material can be formed with a wet coating method. Under the present circumstances, as for an inorganic material, it is desirable to be preferably contained 70% of the weight or more still more preferably 60% of the weight or more in a layer. At 60 or less % of the weight, since the refractive

index of a high refractive-index layer becomes low and optical-character ability falls, it is not desirable. Moreover, as for the mean particle diameter of a particle, it is desirable not to exceed the thickness of a layer greatly, and it is desirable that it is especially 0.1 micrometers or less. If mean particle diameter becomes large, since the optical-character ability of a high refractive-index layer falls, it is not desirable that dispersion arises etc.

[0035] Moreover, a particle front face can be embellished by various coupling agents etc. if needed. If it considers as various coupling agents, metal alkoxides, such as a silicon compound by which the organic permutation was carried out, aluminum, titanium, a zirconium, and antimony, an organic-acid salt, etc. are mentioned.

[0036] As an ingredient of a low refractive-index layer, inorganic substances and the fluorine-containing organic substance, such as oxidation silicon, a fluoride lanthanum, magnesium fluoride, cerous fluoride, and magnesium fluoride, can be used as independent or mixture. Moreover, a non-fluorine system monomer and a polymer can be used as a binder.

[0037] Although especially the aforementioned fluorine-containing organic compound is not limited, monomers, such as fluorine-containing (meta) acrylic ester of monofunctional or many organic functions, fluorine-containing itaconic-acid ester, a fluorine-containing maleate, and a fluorine-containing silicon compound, those polymers, etc. are mentioned, for example. Fluorine-containing (meta) acrylic ester is especially more desirable than a reactant viewpoint. By stiffening these fluorine-containing organic compound, the layer of a low refractive index and a high degree of hardness can be formed.

[0038] As the aforementioned monofunctional fluorine-containing (meta) acrylic ester For example, acrylic acid (meta) - 2, 2, and 2-trifluoroethyl, acrylic acid (meta) - 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propyl, (Meta) Acrylic acid - 2, 2, 3, 3, 4, 4, and 4-heptafluoro butyl, (Meta) Acrylic acid - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, and 5-nona fluoro pentyl, (Meta) Acrylic acid - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-undeca fluoro hexyl, (Meta) Acrylic acid - To 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, and 7-trideca fluoro, PUCHIRU, (Meta) Acrylic acid - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 8, and 8-PENTA deca fluoro octyl, (Meta) Acrylic acid - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 8, 9, 9, and 9-heptadeca fluoro nonyl, (Meta) Acrylic acid - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, and 10-nanadeca fluoro DESHIRU, (Meta) Acrylic acid - 3, 3, and 3-trifluoro propyl, acrylic acid (meta) - 3, 3, 4, 4, and 4-pentafluorobutyl, (Meta) Acrylic acid - 3, 3, 4, 4, 5, 5, and 5-heptafluoro pentyl, (Meta) Acrylic acid - 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-nona fluoro hexyl, (Meta) Acrylic acid - 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, and 7-undeca fluoro heptyl, (Meta) Acrylic acid - 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, and 8-trideca fluoro octyl, (Meta) Acrylic acid - 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, and 9-PENTA deca fluoro nonyl, (Meta) Acrylic acid - 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, and 10-heptadeca fluoro DESHIRU, (Meta) Acrylic acid - 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, and 11-nanadeca fluoro undecyl, (Meta) Acrylic acid - 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, and 12-HENEIKOSA fluoro undecyl, (Meta) acrylic-acid-(1-trifluoromethyl)- 2, 2, and 2-trifluoroethyl -- (Meta) Acrylic acid - (2-hydroxy) -4, 4, 5, 5, 6, 6, 7 and 7, 7-nona fluoro heptyl, (Meta) Acrylic acid - (2-hydroxy) -4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11 and 11, 11-HENEIKOSA fluoro nonyl, (Meta) Acrylic acid - (2-hydroxy) -4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 12, 12, 13 and 13, 13-HENEIKOSA fluoro tridecyl, etc. are mentioned.

[0039] As the aforementioned polyfunctional fluorine-containing (meta) acrylic ester, the fluorine-containing (meta) acrylic ester of two organic functions thru/or four organic functions is mentioned preferably. In it, as fluorine-containing (meta) acrylic ester of two organic functions For example, 1, 2-JI (meth)acryloyloxy - 4, 4, and 4-trifluoro butane, 1, 2-JI (meth)acryloyloxy - 4, 4, 5, 5, and 5-pentafluoro pentane, 1, 2-JI (meth)acryloyloxy - 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-heptafluoro hexane, 1, 2-JI (meth)acryloyloxy - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, and 7-nona fluoro heptane, 1, 2-JI (meth)acryloyloxy - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, and 8-undeca fluoro octane, 1, 2-JI (meth)acryloyloxy - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, and 9-trideca fluoro nonane, 1, 2-JI (meth)acryloyloxy - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, and 10-PENTA deca fluoro decane, 1, 2-JI (meth)acryloyloxy - 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, and 10-trideca fluoro decane, 1, 2-JI (meth)acryloyloxy - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, and 11-heptadeca fluoro undecane, 1, 2-JI (meth)acryloyloxy - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, and 11-heptadeca fluoro dodecane, 1, 2-JI (meth)acryloyloxy-4-trifluoromethyl - 5, 5, and 5-trifluoro pentane, 1, 2-JI (meth)acryloyloxy-5-trifluoromethyl - 6, 6, and 6-trifluoro hexane, 1, 2-JI (meth)acryloyloxy-3-methyl - 4, 4, 5, 5, and 5-pentafluoro pentane, 1, 2-JI (meth)acryloyloxy-3-methyl - 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-hexafluoro hexane, 1, 4-JI (meth)acryloyloxy - 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro butane, 1, 5-JI (meth)acryloyloxy - 2, 2, 3, 3, 4, and 4-hexafluoro pentane, 1, 6-JI (meth)acryloyloxy - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, and 5-octafluoro hexane, 1, 7-JI (meth)acryloyloxy - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, and 6-deca fluoro heptane, 1, 8-JI (meth)acryloyloxy - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, and 7-dodeca fluoro octane, 1, 9-JI (meth)acryloyloxy - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, and 8-tetra-deca fluoro nonane, 1, 10-JI (meth)acryloyloxy - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, and 9-hexa deca fluoro decane, 1 and 11-JI (meth)acryloyloxy - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, and 10-OKUTA deca fluoro undecane, 1, 12-JI (meth)acryloyloxy - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, and 11-eicosa fluoro dodecane, 2-hydroxy - 4, 4, and 4-trifluoro butyl-2' and 2' - bis{(meta) acryloyl oxymethyl} propionate -- 2-hydroxy -4, 4, 5 and 5, and 5-pentafluoro pentyl-2' and 2' - bis{(meta) acryloyl oxymethyl} propionate -- 2-hydroxy -4, 4, 5, 5, 6 and 6, and 6-heptafluoro hexyl-2' and 2' - bis{(meta) acryloyl oxymethyl} propionate -- 2-hydroxy -4, 4, 5, 5, 6, 6, 7 and 7, and 7-nona fluoro heptyl-2' and 2' - screw {(meta) acryloyl oxymethyl} -- propionate -- two - hydroxy one - four -- four -- five -- five -- six -- six -- seven -- seven -- eight -- eight -- nine -- nine -- nine -- nine -- nine -- trideca one -- fluoro -- nonyl - two -- ' -- two -- ' - a screw -- {(meta) acryloyl oxymethyl} -- propionate -- two - hydroxy one - four -- four -- five -- five -- six -- six -- seven -- seven -- eight -- eight -- nine -- nine -- nine -- ten -- ten -- 11 -- 11 -- 11 -- nonadeca -- fluoro -- undecyl - two -- ' -- two -- ' - a screw -- {(meta) acryloyl oxymethyl} -- propionate -- two - hydroxy one - four -- four -- five -- five -- six -- six -- seven -- seven -- eight -- eight -- nine -- nine -- ten -- ten -- 11 -- 11 -- 12 -- 12 -- 13 -- 13 -- 13 - HENEIKOSA -- fluoro -- tridecyl - two -- ' -- two -- ' - a screw -- {(meta) acryloyl oxymethyl} -- propionate -- etc. -- It can mention preferably.

[0040] It is 1 and 2-JI (meth)acryloyloxy especially preferably. - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, and 11-heptadeca fluoro dodecane, 1, 10-JI (meth)acryloyloxy - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, and 9-hexa deca fluoro decane, two - hydroxy one - four -- four -- five -- five -- six -- six -- seven -- seven -- eight -- eight -- nine -- nine -- ten -- ten -- ten - heptadeca one -- fluoro -- undecyl - two -- ' -- two -- ' - a screw -- {(meta) acryloyl oxymethyl} -- propionate -- mentioning -- having . These JI (meta) acrylic ester can be used as independent or mixture on the occasion of use.

[0041] As fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester other than the further aforementioned 2 organic functions, the fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester of three organic functions and four organic functions is mentioned. As an example of the fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester of these three organic functions for example, -- two -

(meth)acryloyloxy - four -- four -- five -- six -- seven -- seven -- seven - nona -- fluoro -- heptyl - two -- ' -- two -- ' - a screw -- {(meta) -- acryloyl oxymethyl --} -- propionate -- two - (meth)acryloyloxy - four -- four -- five -- six -- six -- seven -- seven -- eight -- eight -- nine -- nine -- nine -- undeca -- fluoro -- nonyl - two -- ' -- two -- ' - a screw -- {(meta) -- acryloyl oxymethyl --} -- propionate -- two - (meth)acryloyloxy - four -- four -- five -- five -- six -- six -- seven -- seven -- eight -- eight -- nine -- nine -- ten -- ten -- 11 -- 11 -- 11 - heptadeca one -- fluoro -- undecyl - two -- ' -- two -- ' - a screw -- {(meta) -- acryloyl oxymethyl --} -- propionate -- 3-{(1-trifluoromethyl) octafluoro cyclopentyl}-2-acryloyloxypropyl-2' and 2' - bis {(meta) acryloyl oxymethyl} propionate -- 3-{(1-trifluoromethyl) deca fluoro cyclohexyl}-2-acryloyloxypropyl-2' and 2' - bis {(meta) acryloyl oxymethyl} propionate -- 3-{(1-trifluoromethyl) hexafluoro cyclo butyl}-2-acryloyloxypropyl-2' and 2' - bis {(meta) acryloyl oxymethyl} propionate -- furthermore -- one - (meta) -- acryloyl -- oxymethyl - three -- three -- four -- four -- five -- five -- six -- six -- six - nona -- fluoro -- hexyl - two -- ' -- two -- ' - a screw -- {(meta) -- acryloyl oxymethyl --} -- propionate -- one - (meta) -- acryloyl -- oxymethyl - three -- three -- four -- four -- five -- five -- six -- six -- seven -- seven -- eight -- eight -- eight -- eight - undeca -- fluoro -- octyl - two -- ' -- two -- ' - a screw -- {(meta) -- acryloyl oxymethyl --} -- propionate -- one - (meta) -- acryloyl -- oxymethyl - three -- three -- four -- four -- five -- six -- seven -- seven -- eight -- eight -- eight -- eight - undeca -- fluoro -- DESHIRU - two -- ' -- two -- ' - a screw -- {(meta) -- acryloyl oxymethyl --} -- propionate -- 2-{(1-trifluoromethyl) octafluoro cyclopentyl}-1-(acryloyl oxymethyl) ethyl-2' and 2' - bis {(meta) acryloyl oxymethyl} propionate -- 2-{(1-trifluoromethyl) deca fluoro cyclohexyl}-1-(acryloyl oxymethyl) ethyl-2' and 2' - bis {(meta) acryloyl oxymethyl} propionate -- 2-{(1-trifluoromethyl) hexafluoro cyclo butyl}-1-(acryloyl oxymethyl) ethyl-2' and 2' - bis {(meta) acryloyl oxymethyl} propionate etc. is mentioned. especially -- desirable -- two - (meth)acryloyloxy - four -- four -- five -- five -- six -- six -- seven -- seven -- eight -- eight -- nine -- nine -- ten -- ten -- 11 -- 11 -- 11 - heptadeca one -- fluoro -- undecyl - two -- ' -- two -- ' - a screw -- {(meta) -- acryloyl -- oxymethyl --} -- propionate -- mentioning -- having .

[0042] moreover, as a concrete example of the fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester of four organic functions 1, 2, 7, 8-tetra-(meth)acryloyloxy - 4, 4, 5, and 5-tetrafluoro octane, 1, 2, 8, 9-tetra-(meth)acryloyloxy - 4, 4, 5, 5, 6, and 6-hexafluoro nonane, 1, 2, 9, 10-tetra-(meth)acryloyloxy - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, and 7-octafluoro decane, 1, 2, 10, 11-tetra-(meth)acryloyloxy - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, and 8-deca fluoro undecane, 1, 2, 11, 12-tetra-(meth)acryloyloxy - A 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, and 9-dodeca fluoro dodecane etc. can be raised preferably. They are 1, 2, 9, and 10-tetra-(meth)acryloyloxy especially preferably. - They are 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, and 7-octafluoro decane, 1, 2 and 11, and 12-tetra-(meth)acryloyloxy. - A 4, 4, 5; 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, and 9-dodeca fluoro dodecane is mentioned. On the occasion of use, the aforementioned fluorine-containing polyfunctional (meta) acrylic ester can be used as independent or mixture.

[0043] As a concrete example of the aforementioned fluorine-containing silicon compound Trimethoxysilane, trimethoxysilane (3, 3, 4, 4, and 4-pentafluorobutyl), (3, 3, and 3-trifluoro propyl) Trimethoxysilane, (3, 3, 4, 4, 5, 5, and 5-heptafluoro pentyl) Trimethoxysilane, (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-nona fluoro hexyl) Trimethoxysilane, (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, and 7-undeca fluoro heptyl) Trimethoxysilane, (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, and 8-trideca fluoro) Trimethoxysilane, (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, and 9-PENTA deca fluoro) Trimethoxysilane, (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, and 10-heptadeca fluoro) Trimethoxysilane, (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, and 11-nonadeca fluoro) (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, and 12-HENEIKOSA fluoro) Trimethoxysilane etc. can be mentioned preferably.

[0044] As the aforementioned fluorine polymer, a straight chain-like polymers [, such as a homopolymer of the aforementioned monofunctional fluorine-containing monomer a copolymer or a copolymer with the monomer which does not contain a fluorine,], polymer [which includes a ring and heterocycle in a chain], annular polymer, and tandem-type polymer etc. is mentioned.

[0045] As the aforementioned non-fluorine system monomer, a well-known thing can be used conventionally. For example, silicon compounds, such as acrylic ester (meta) of monofunctional or many organic functions and ethyl silicate, etc. are mentioned.

[0046] In the range which does not spoil the effectiveness of this invention other than the aforementioned compound, other components may be included in the anti-reflection layer of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Especially other components are not limited and additives, such as an inorganic bulking agent, inorganic or an organic pigment, a polymer and a polymerization initiator, polymerization inhibitor, an anti-oxidant, a dispersant, a surface active agent, light stabilizer, a light absorption agent, and a leveling agent, etc. are mentioned. Moreover, when making it dry after membrane formation in a wet coating method, the solvent of the amount of arbitration can be added.

[0047] After an anti-reflection layer forms membranes by wet coating, it can perform a hardening reaction with an exposure and heating of heat, ultraviolet rays, an electron ray, etc. of an activity energy line, and can form a layer. Moreover, it is desirable to perform the hardening reaction by the activity energy line under inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen and an argon.

[0048] Furthermore, the above layer can be further formed between a transparency base material and a rebound ace court layer or between anti-reflection layers. This layer can use an inorganic substance, the organic substance, or such mixture. The thickness has desirable 0.005-20 micrometers, and especially the formation approach of a layer is not limited. Moreover, one or more kinds of functions, such as anti-dazzle ** Newton ring prevention, cutoff of the light of specific wavelength, improvement in the adhesion between layers, conductivity, and color tone amendment, can be given to these layers.

[0049] The aforementioned anti-reflection material can be used for the application which needs the anti-reflection effectiveness, the Takamitsu line permeability, and antistatic ability. It can use in order to suppress surface reflection of an electronic image display device especially. In using for these applications, it prepares a glue line in the field which does not form the anti-reflection layer of an anti-reflection material beforehand, and it sticks on an object and can use for it. Although not limited especially as an ingredient used for a glue line, an acrylic binder, ultraviolet curing mold adhesives, heat-curing mold adhesives, etc. can be mentioned, for example. Moreover, one or more kinds of functions, such as cutoff of the light of specific wavelength, improvement in contrast, and color tone amendment, can be given to this glue line.

[0050] As the aforementioned electronic image display device, the Braun tube, a plasma panel display (PDP), a liquid crystal display, etc. can be mentioned, for example. It can be made to be able to stick through a glue line and can use so that the field which does not form the anti-reflection layer of an anti-reflection material may touch the transparent material arranged in direct or a front face to this front face.

[0051]

[Effect of the Invention] The anti-reflection effectiveness that the anti-reflection material of this invention is high, and antistatic

ability are obtained. Moreover, the manufacture approach of this invention can manufacture the anti-reflection material which has the high anti-reflection effectiveness and antistatic ability for high productivity. It can be used for an electronic image display device.

[0052]

[Example] Hereafter, based on an example, it explains to a detail further. In addition, the refractive index of the film after solvent desiccation was measured as follows.

(1) On the acrylic board (a trade name "DERAGURASUA", Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make) of a refractive index 1.50, by the dip coater (Japan cedar Yamamoto physicochemistry device incorporated company make), the thickness of a layer was adjusted and the coating liquid for anti-reflection layers was applied so that the wavelength of the light which shows lambda/4 by desiccation thickness, respectively might be set to about 550nm.

(2) After desiccation, the ultraviolet rays of 400mJ were irradiated using 120W high pressure mercury vapor lamp under nitrogen-gas-atmosphere mind with the black light (Iwasaki Electric Co., Ltd. make), and it hardened.

(3) 5 degrees and -5-degree regular reflectance were measured for what damaged the acrylic board rear face with the sandpaper, and was smeared away in the black coatings with the spectrophotometer ("U-best 50", Jasco Corp. make).

(4) The refractive index was calculated by the following formulas from the extremal value R of a reflection factor.

[0053]

[Equation 1]

$$\text{屈折率} = \sqrt{1.50 \times \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}}$$

[0054] Example 1 of manufacture The preparation dipentaerythritol hexaacrylate 70 weight section of the coating liquid for rebound ace court layers (HC-1), The thoria krill acid tetramethylolmethane 20 weight section, 1, the 6-bis(3-acryloyloxy-2-hydroxy propyloxy) hexane 10 weight section, The mean diameter mixed the indium oxide tin particle 20 weight section which is 0.07 micrometers, the photopolymerization initiator (trade name "IRGACURE184", Ciba-Geigy, Inc. make) 4 weight section, and the isopropanol 100 weight section, and prepared the coating liquid for rebound ace court layers (HC-1).

[0055] Example 2 of manufacture It replaced with the preparation indium oxide tin particle of the coating liquid for rebound ace court layers (HC-2), and the coating liquid for rebound ace court layers (HC-2) was prepared like the example 1 of manufacture except having used the (chlorination 2-methacryloyloxy-ethyl trimethylammonium)-[m-isopropenyl-alpha-methylvinyl benzyl isocyanate-omega-(2-ethyl hexanoxy)-Pori (hexa non acid) addition product] copolymer 10 weight section.

[0056] Example 3 of manufacture It replaced with the preparation indium oxide tin particle of the coating liquid for rebound ace court layers (HC-3), and the coating liquid for rebound ace court layers (HC-3) was prepared like the example 1 of manufacture except having used the chlorination 3-methacryloyloxy-2-hydroxypropyl trimethylammonium 40 weight section.

[0057] Example 4 of manufacture The preparation dipentaerythritol hexaacrylate 70 weight section of the coating liquid for rebound ace court layers (HC-4), the thoria krill acid tetramethylolmethane 20 weight section, 1, the 6-bis(3-acryloyloxy-2-hydroxy propyloxy) hexane 10 weight section, the photopolymerization initiator (trade name "IRGACURE184", Ciba-Geigy, Inc. make) 4 weight section, and the isopropanol 100 weight section were mixed, and the coating liquid for rebound ace court layers (HC-4) was prepared.

[0058] Example 5 of manufacture The preparation dipentaerythritol hexaacrylate 70 weight section of the coating liquid for rebound ace court layers (HC-5), The thoria krill acid tetramethylolmethane 20 weight section, 1, the 6-bis(3-acryloyloxy-2-hydroxy propyloxy) hexane 10 weight section, The mean diameter mixed the indium oxide tin particle 100 weight section which is 0.07 micrometers, the photopolymerization initiator (trade name "IRGACURE907", Ciba-Geigy, Inc. make) 4 weight section, and the isopropanol 100 weight section, and prepared the coating liquid for rebound ace court layers (HC-5).

[0059] Example 6 of manufacture The preparation mean diameter of the coating liquid for quantity refractive-index layers (H-1) mixed 85 weight sections, the thoria krill acid tetramethylolmethane 15 weight section, the butyl alcohol 900 weight section, and the photopolymerization initiator (trade name "IRGACURE 907", Ciba-Geigy, Inc. make) 1 weight section for the zinc oxide particle which is 0.06 micrometers, and adjusted the coating liquid for high refractive-index layers (H-1). The refractive index of the hardened material after solvent desiccation was 1.69.

[0060] Example 7 of manufacture The coating liquid for high refractive-index layers (H-2) was prepared like the example 6 of manufacture except having replaced with the preparation zinc-oxide particle of the coating liquid for quantity refractive-index layers (H-2), and having used the cerium oxide particle whose mean particle diameter is 0.05 micrometers. The refractive index of the hardened material after solvent desiccation was 1.77.

[0061] Example 8 of manufacture The coating liquid for high refractive-index layers (H-3) was prepared like the example 6 of manufacture except having replaced with the preparation zinc oxide particle of the coating liquid for quantity refractive-index layers (H-3), and having used the titanium oxide particle whose mean diameter is 0.03 micrometers. The refractive index of the hardened material after solvent desiccation was 1.78.

[0062] Example 9 of manufacture The preparation mean diameter of the coating liquid for quantity refractive-index layers (H-4) mixed 50 weight sections, the thoria krill acid tetramethylolmethane 50 weight section, the butyl alcohol 900 weight section, and the photopolymerization initiator (trade name "IRGACURE 907", Ciba-Geigy, Inc. make) 2 weight section for the titanium oxide particle which is 0.03 micrometers, and prepared the coating liquid for high refractive-index layers (H-4). The refractive index of the hardened material after solvent desiccation was 1.58.

[0063] Example 10 of manufacture The preparation 1, 2, and 9 of the coating liquid for low refractive-index layers (L-1), 10-tetra-acryloyloxy - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, and 7-octafluoro decane 50 weight section, The silica particle (trade name "XBA-ST" Nissan chemistry incorporated company make) 120 weight section, 2', 2'-bis(meta) (acryloyl oxymethyl) propionic acid (2-hydroxy) - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, and 11-nonadeca fluoro undecyl, Ten weight sections, the butyl alcohol 900 weight section, and the photopolymerization initiator (trade name "KAYACURE BMS", Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 5 weight section were mixed, and the coating liquid for low refractive-index layers (L-1) was adjusted. The refractive index of the hardened material after solvent desiccation was 1.47.

[0064] Example 11 of manufacture The preparation 1 of the coating liquid for low refractive-index layers (L-2), 10-diacryloyl oxy-- 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, and 9-OKUTA deca fluoro decane 70 weight section, The tetra-acrylic-acid tetramethylolmethane 20 weight section, the butyl alcohol 900 weight section, and the photopolymerization initiator (trade name "KAYACURE BMS", Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 5 weight section were mixed, and the coating liquid for low refractive-index layers (L-2) was prepared. The refractive index of the hardened material after solvent desiccation was 1.42.

[0065] the object for rebound ace courts prepared in the example 1 of manufacture on the PET film (a trade name "A4100", Toyobo Co., Ltd. make) an example 1-1 - whose 1-6 thickness are 188 micrometers -- coating liquid HC-1 was applied so that it might become about 4 micrometers of desiccation thickness using a bar coating machine, and the ultraviolet rays of 400mJ(s) were irradiated using 120W high pressure mercury vapor lamp with the black light (Iwasaki Electric Co., Ltd. make), it hardened, and the rebound ace court processing PET film was produced. Moreover, by the dip coater (Japan cedar Yamamoto physicochemistry device incorporated company make) the object for anti-reflection layers prepared in the examples 6-8 of manufacture -- coating liquid H-1-3, after adjusting and applying the thickness of a layer so that the wavelength of the light which shows lambda/4 by desiccation thickness, respectively may be set to about 550nm The ultraviolet rays of 400mJ were irradiated using 120W high pressure mercury vapor lamp under nitrogen-gas-atmosphere mind with the black light (Iwasaki Electric Co., Ltd. make), and it hardened. coating liquid L- for low refractive-index layers prepared in the examples 10 and 11 of manufacture similarly on it -- it applied, and desiccation thickness prepared and hardened 1 and 2, respectively, as 550nm showed the minimum reflection factor, and the anti-reflection material was produced. The spectral reflectance, the total light transmission, and the surface-electrical-resistance value of the obtained anti-reflection material were measured as follows. The result was shown in Table 1, respectively.

Spectral reflectance; 5 degrees and -5-degree regular reflectance were measured for what damaged the rear face of a conductive anti-reflection material with the sandpaper, and was smeared away in the black coatings with the spectrophotometer ("U-best 50", Jasco Corp. make).

The minimum reflection factor; 5 degrees of the wavelength range of 400 to 800nm and -5-degree specular reflection spectrum were measured for what damaged the rear face of an anti-reflection material with the sandpaper, and was smeared away in the black coatings with the spectrophotometer ("U-best 50", Jasco Corp. make), and the minimum value was read.

Total light transmission; total light transmission was measured by the hazemeter ("NDH2000", Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. make).

Surface-electrical-resistance value; it measured with the surface-electrical-resistance meter ("DSM8103", Toa Electronics, Ltd. make). Moreover, after rubbing the front face of an anti-reflection material 50 times with a polypropylene wiper (a trade name "KIMUTEKKUSU", product made from KURESHIA, Inc.), it brought close to the ashes of tobacco to the distance of about 3mm, and adhesion of the dust by static electricity was tested. A result evaluates as x that to which ** and a lot of ashes adhere that to which O and little ashes adhere that to which ashes hardly adhere, and shows it in Table 1.

[0066] The anti-reflection material was produced like the example 1 except having used HC-2 for the coating liquid for an example 2-1 - 2-6 rebound-ace-court layers. Moreover, measurement of the spectral reflectance of an anti-reflection material, total light transmission, and a surface-electrical-resistance value and adhesion of dust were tested like the example 1. A result is shown in Table 2, respectively.

[0067] The anti-reflection material was produced like the example 1 except having used HC-3 for the coating liquid for an example 3-1 - 3-6 rebound-ace-court layers. Moreover, measurement of the spectral reflectance of an anti-reflection material, total light transmission, and a surface-electrical-resistance value and adhesion of dust were tested like the example 1. A result is shown in Table 3, respectively.

[0068]

[Table 1]

表1

	実施例					
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
ハードコート	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1
高屈折率層	H-1	H-1	H-2	H-2	H-3	H-3
低屈折率層	L-1	L-2	L-1	L-2	L-1	L-2
最小反射率 %	0.9	0.5	0.4	0.3	0.4	0.3
全光線透過率 %	91.2	92.1	91.9	92.2	92.0	92.4
表面抵抗値 Ω/cm^2	2×10^9	1×10^9	3×10^9	5×10^9	9×10^8	1×10^9
埃の付着テスト	○	○	○	○	○	○

[0069]

[Table 2]

表2

	実施例					
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
ハードコート	HC-2	HC-2	HC-2	HC-2	HC-2	HC-2
高屈折率層	H-1	H-1	H-2	H-2	H-3	H-3
低屈折率層	L-1	L-2	L-1	L-2	L-1	L-2
最小反射率 %	1.0	0.6	0.5	0.4	0.5	0.3
全光線透過率 %	90.1	90.5	90.9	91.0	90.5	90.9
表面抵抗値 Ω/cm^2	5×10^{10}	5×10^{10}	4×10^{10}	5×10^{10}	5×10^{10}	4×10^{10}
埃の付着テスト	○	○	○	○	○	○

[0070]

[Table 3]

表3

	実施例					
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
ハードコート	HC-3	HC-3	HC-3	HC-3	HC-3	HC-3
高屈折率層	H-1	H-1	H-2	H-2	H-3	H-3
低屈折率層	L-1	L-2	L-1	L-2	L-1	L-2
最小反射率 %	0.9	0.5	0.4	0.3	0.4	0.3
全光線透過率 %	91.1	92.2	91.9	92.3	92.0	92.2
表面抵抗値 Ω/cm^2	8×10^{11}	7×10^{11}	8×10^{11}	8×10^{11}	6×10^{11}	6×10^{11}
埃の付着テスト	△	△	△	△	△	△

[0071] the examples 1 and 2 of a comparison -- respectively -- the object for rebound ace court layers -- the anti-reflection material was produced like the example 1-1 in Table 1 except having used coating liquid HC-4 and HC-5. Moreover, measurement of the spectral reflectance of an anti-reflection material, total light transmission, and a surface-electrical-resistance value and adhesion of dust were tested like the example 1. A result is shown in Table 4.

[0072] The anti-reflection material was produced like the example 1-1 in Table 1 except having used the coating liquid H-4 for example of comparison 3 quantity refractive-index layers. Moreover, measurement of the spectral reflectance of an anti-reflection material, total light transmission, and a surface-electrical-resistance value and adhesion of dust were tested like the example 1. A result is shown in Table 4.

[0073]

[Table 4]

表4

	実施例		比較例	
	1-1	1	2	3
ハードコート	HC-1	HC-4	HC-5	HC-1
高屈折率層	H-1	H-1	H-1	H-4
低屈折率層	L-1	L-1	L-1	L-1
最小反射率 %	0.9	0.9	1.4	1.7
全光線透過率 %	91.2	91.3	90.1	90.4
表面抵抗値 Ω/cm^2	2×10^9	1×10^{14}	4×10^9	3×10^9
埃の付着テスト	○	×	○	○

[0074] In Tables 1-3, the anti-reflection material manufactured as an example has the 1% or less of the minimum reflection factors, and an antistatic function. The example 1 of a comparison has a high surface-electrical-resistance value compared with an example, and since it does not have antistatic ability, adhesion of dust tends to take place to a front face. In the example 2 of a comparison, the minimum reflection factor is high and the anti-reflection effectiveness is not fully acquired. In the example 3 of a comparison, the minimum reflection factor is high and the anti-reflection effectiveness has deteriorated.

[0075] An acrylic binder sheet (a trade name "a person not qualified as a senior official", LINTEC Corp. make) is stuck on the rear face of the anti-reflection material created in the example 4 example 1-1 with a hand roller, and it stuck on homogeneity on the Braun-tube type television front face. Consequently, reflection of background light was suppressed to the field which is not performing lamination, and the very clear image was obtained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-264507

(P2001-264507A)

(43)公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク一(参考)
G 02 B 1/11		B 32 B 7/02	1 0 3 2 K 0 0 9
B 32 B 7/02	1 0 3	C 08 F 2/46	4 F 0 0 6
C 08 F 2/46		20/22	4 F 1 0 0
20/22		C 08 J 7/04	C E R Z 4 J 0 1 1
C 08 J 7/04	C E R	7/06	C E Z Z 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2000-73448(P2000-73448)

(71)出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(22)出願日 平成12年3月16日 (2000.3.16)

(72)発明者 森本 佳寛

愛知県知多郡武豊町字西門8

(72)発明者 池田 智之

愛知県知多郡武豊町字西門8

(72)発明者 木村 育弘

愛知県半田市有楽町2-259-1

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 減反射材、製造方法および用途

(57)【要約】

【課題】 高い減反射性能と帯電防止能を兼備する減反射材、その製造方法、および用途を提供する。

【解決手段】 透明基材の片面または両面に直接もしくは1層以上の層を介してハードコート層、及び減反射層を備えてなる減反射材であって、該ハードコート層が帯電防止機能を有することを特徴とする減反射材を提供する。透明基材の上に、帯電防止能を有するハードコート層を形成し、さらにその上に、高屈折率層及び低屈折率層から構成される減反射層。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材の片面または両面に直接もしくは1層以上の層を介してハードコート層、及び減反射層を備えてなる減反射材であって、該ハードコート層が帯電防止機能を有することを特徴とする減反射材。

【請求項2】 減反射層が高屈折率層及び低屈折率層から構成され、該高屈折率層は、無機材料を構成層中に60重量%以上含む層である請求項1記載の減反射材。

【請求項3】 高屈折率層の無機材料が金属酸化物微粒子である請求項2記載の減反射材。

【請求項4】 金属酸化物微粒子が酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛からなる群より選択される1種または2種以上である請求項3記載の減反射材。

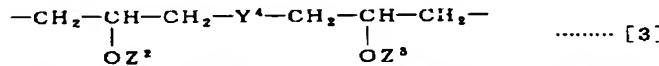
【請求項5】 ハードコート層が構成層中に70重量%以上の有機化合物を含んでなる請求項1から4項のいずれかに記載の減反射材。

【請求項6】 ハードコート層の表面抵抗値が $10^{12}\Omega/cm^2$ 以下である請求項1から5のいずれかに記載の減反射材。

【請求項7】 低屈折率層が構成層中に含フッ素重合体を含んでなる請求項2から6項のいずれか1項に記載の減反射材。

【請求項8】 低屈折率層の含フッ素重合体が下記の式[1]で示される含フッ素単量体を重合硬化してなるものである請求項7記載の減反射材。

【化1】



(ここで Y^4 はフッ素原子を2個以上有する炭素数1～14のフルオロアルキレン基、 Z^2 、 Z^3 は同一もしくは異なる基であって、水素原子、アクリル酸残基、もしくはメタクリル酸残基で示される基である。)

【請求項9】 請求項1から8項のいずれか1項に記載の減反射材の製造方法であって、次の1～3の工程からなる製造方法。

工程1 (ハードコート層の形成)

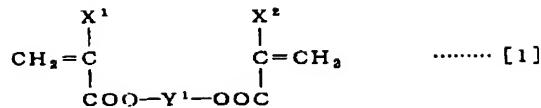
帶電防止ハードコート層用塗液を、ウェットコーティングにより透明基材の表面に塗布し、活性エネルギー線もしくは熱により硬化してハードコート層を形成する。

工程2 (高屈折率層の形成)

前記工程1で作製したハードコート層を形成した基材の表面に、金属酸化物微粒子を含む高屈折率層用塗液を、ウェットコーティング法により塗布し、活性エネルギー線もしくは熱により硬化して高屈折率層を形成する。

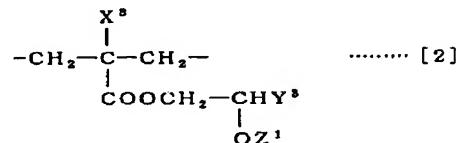
工程3 (低屈折率層の形成)

前記工程2で作製した、ハードコート層及び高屈折率層を形成した基材の表面に、含フッ素単量体を含む低屈折率層用塗液を、ウェットコーティング法により塗布し、活性エネルギー線もしくは熱により硬化して低屈折率層を形成する。



[X^1 、 X^2 は同一もしくは異なる基であって、水素原子もしくはメチル基を示し、 Y^1 は、(i) フッ素原子を2個以上有する炭素数1～14のフルオロアルキレン基、(ii) フッ素原子を4個以上有する炭素数3～14のシクロアルキレン基、(iii) $-\text{C}(\text{Y}^2)-\text{HCH}_2-$ 基(但し Y^2 は、フッ素原子を3個以上有する炭素数1～14のフルオロアルキル基、もしくはフッ素原子を4個以上有する炭素数3～14のシクロアルキル基を示す)、(iv) 下記の式[2]で示される基

【化2】



(ここで Y^3 はフッ素原子を2個以上有する炭素数1～14のフルオロアルキル基、 X^3 は水素原子もしくは炭素数1～3のアルキル基、 Z^1 は水素原子、アクリル酸残基、もしくはメタクリル酸残基で示される基である。)、または(v) 下記の一般式[3]で示される基

【化3】



【請求項10】 請求項1から8項のいずれか1項記載の減反射材を用いた減反射性電子画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、減反射材、その製造方法およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】 透明基板の最外層に、基板よりも低屈折率の物質からなる低屈折率層を可視光波長の $1/4$ の膜厚(約100nm)で形成すると、干渉効果により表面反射が低減し、透過率が向上することが知られている。

【0003】 また、低屈折率層と基板の間に屈折率の異なる層を一層以上設けることにより、より表面反射を抑えることのできる多層減反射材が知られており、多層減反射材は電気製品や光学製品、建材等の透明基板部分における表面反射の低減が必要とされる分野において、減反射材として応用されている。この多層減反射材においては中間に配置される層の屈折率が光学性能に大きな影響を与えるので、高屈折率が必要となる層では金属酸化物などの無機材料が用られている。

【0004】 減反射層の形成方法としては、フッ化マグネシウム等を蒸着、スパッタリングするいわゆるドライ

コーティング法（特開昭63-261646号公報）、および材料を溶液や分散液など液状で基材に塗布し、乾燥させ、必要に応じて硬化させるウェットコーティング法（特開平7-48543号公報、特開平9-314038号公報）の二方法が知られている。これらのうちドライコーティング法は高真空の大型設備が必要で、生産性が低いなどの問題があった。一方、ウェットコーティング法は設備投資が少なく、また生産性および大面積化への対応の点で優れている。

【0005】しかしウェットコーティング法では、材料を溶液もしくは分散液で塗布して、硬化させ層を形成しなければならないため、高屈折率の層を構成するときは、無機材料の微粒子以外にバインダーとして樹脂やモノマーを添加しなければならない。そのため2層減反射材の重要な因子である高屈折層の屈折率を、ドライコーティング法に比べて高くすることが困難である等の問題があった。

【0006】一方、減反射材を電気製品や光学製品に用いる際には、静電気による表面への埃の付着を抑えるため、帯電防止機能の付与が必須となっている。この帯電防止機能の発現には、表面抵抗値が $10^{12}\Omega/cm^2$ 以下となる程度の導電性が必要である。この導電性は高屈折率層の金属酸化物の存在にて達成できるが、そのため高屈折率層の材料の選択には制限があった。例えば酸化インジウム錫や酸化アンチモン錫、酸化錫などの導電性金属酸化物が用いられているが、より屈折率の高い酸化チタン、酸化セリウム等は導電性を持たないため使用できなかった。

【0007】帯電防止フィルムとして、五酸化アンチモン酸亜鉛微粒子を含む帯電防止層と減反射層との組み合わせ（特開平11-92750号公報）が知られている。しかし、この組み合わせでは、帯電防止性能の要求を満たすが、減反射性能や表面強度が十分とはならない等の問題があった。

【0008】また、2層減反射材において、帯電防止機能を付与するために金属酸化物を高屈折率層以外のハードコート層や低屈折率層等に加えると、これらの層の屈折率が上昇するため減反射性能が低下する、あるいは、光の透過性能が減少するため、十分な光学性能が得られないなどの問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的は、高い減反射性能と帯電防止能を兼備する減反射材、第2の目的はその製造方法、および第3の目的は用途を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は以下の減反射材、製造方法、およびその用途を提供する。

（1）透明基材の片面または両面に直接もしくは1層以上の層を介してハードコート層、及び減反射層を備えて

なる減反射材であって、該ハードコート層が帯電防止機能を有することを特徴とする減反射材。

（2）減反射層が高屈折率層及び低屈折率層から構成されており、該高屈折率層が、無機材料を構成層中に60重量%以上含む層である（1）記載の減反射材。

（3）高屈折率層の無機材料が金属酸化物微粒子である（2）記載の減反射材。

（4）金属酸化物微粒子が酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛からなる群より選択される1種または2種以上である（3）記載の減反射材。

（5）ハードコート層が構成層中に70重量%以上の有機化合物を含んでなる（1）から（4）に記載の減反射材。

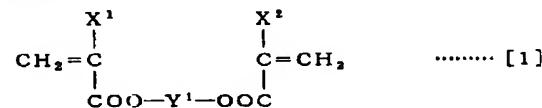
（6）ハードコート層の表面抵抗値が $10^{12}\Omega/cm^2$ 以下である（1）から（5）に記載の減反射材。

（7）低屈折率層が構成層中に含フッ素重合体を含んでなる（2）から（6）に記載の減反射材。

（8）低屈折率層の含フッ素重合体が下記の式〔1〕で示される含フッ素单量体を重合硬化してなるものである（7）記載の減反射材。

【0011】

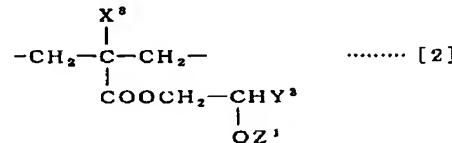
【化4】



【0012】〔 x^1 、 x^2 は同一もしくは異なる基であって、水素原子もしくはメチル基を示し、 Y^1 は、（i）フッ素原子を2個以上有する炭素数1～14のフルオロアルキレン基、（ii）フッ素原子を4個以上有する炭素数3～14のシクロアルキレン基、（iii） $-\text{C}(\text{Y}^2)-\text{HCH}_2-$ 基（但し Y^2 は、フッ素原子を3個以上有する炭素数1～14のフルオロアルキル基、もしくはフッ素原子を4個以上有する炭素数3～14のシクロアルキル基を示す。）、（iv）下記の式〔2〕で示される基

【0013】

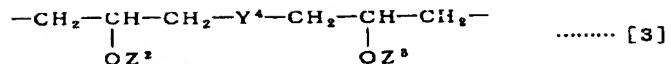
【化5】



【0014】（ここで Y^3 はフッ素原子を2個以上有する炭素数1～14のフルオロアルキル基、 X^3 は水素原子もしくは炭素数1～3のアルキル基、 Z^1 は水素原子、アクリル酸残基、もしくはメタクリル酸残基で示される基である。）、または（v）下記の一般式〔3〕で示される基

【0015】

【化6】



【0016】(ここで Y^4 はフッ素原子を2個以上有する炭素数1~14のフルオロアルキレン基、 Z^2 、 Z^3 は同一もしくは異なる基であって、水素原子、アクリル酸残基、もしくはメタクリル酸残基で示される基である。)]

(9) 前記(1)から(8)のいずれか1つに記載の減反射材の製造方法であって、次の1~3の工程からなる製造方法。

工程1(帯電防止ハードコート層の形成)

帯電防止ハードコート層用塗液を、ウェットコーティングにより透明基材の表面に塗布し、活性エネルギー線もしくは熱により硬化してハードコート層を形成する。

工程2(高屈折率層の形成)

前記工程1で作製したハードコート層を形成した基材の表面に、金属酸化物微粒子を含む高屈折率層用塗液を、ウェットコーティング法により塗布し、活性エネルギー線もしくは熱により硬化して高屈折率層を形成する。

工程3(低屈折率層の形成)

前記工程2で作製した、ハードコート層及び高屈折率層を形成した基材の表面に、含フッ素単量体を含む低屈折率層用塗液を、ウェットコーティング法により塗布し、活性エネルギー線もしくは熱により硬化して低屈折率層を形成する。

(10) 前記(1)から(9)のいずれか1つ記載の減反射材を用いた減反射性電子画像表示装置。

【0017】

【発明の実施形態】本発明に用いる透明基材の材質としては、特に限定されるものではないが、例えば、ガラス、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、ポリメタクリル酸メチル(PMM-A)共重合体、トリアセチルセルロース(TAC)、ポリオレフィン(PO)、ポリアミド(PA)、ポリ塩化ビニル(PVC)等を好ましく挙げることができる。ここでいう透明性とは光線透過率で30%以上であり、より好ましくは50%以上、更に好ましくは80%以上である。

【0018】透明基材の形状は、特に限定されるものではないが、例えば板状もしくはフィルム状のものが挙げられる。生産性、運搬性の点からフィルム状のものが好ましく挙げられる。フィルムの厚みとしては10~50 μm のものが透明性、作業性の点より好ましく挙げられる。

【0019】本発明において、ハードコート層は、減反射層と前記の透明基材との間に、硬度の向上および帯電防止機能の付与を目的とする層である。この層は無機材料、有機材料、もしくはこれらの混合物を用いることができる。層の形成方法は特に限定されないが、その厚みは2~20 μm が好ましい。厚みが2 μm 未満になると

鉛筆硬度の低下など、十分な硬度を得ることが難しく、20 μm を超えると耐屈曲性の低下などの問題が生じるため好ましくない。ハードコート層の硬度は、特に限定はされないが、鉛筆硬度でH以上が好ましい。

【0020】前記の層に用いられる有機材料としては、例えば多官能もしくは单官能の(メタ)アクリル酸エステル、エチルシリケートなどの硅素化合物などが挙げられる。また帯電防止能を付与するための材料としては、例えば四級アンモニウム塩を構成部位として有する有機単量体や重合体、金属酸化物微粒子が挙げられる。

【0021】前記の四級アンモニウム塩を構成部位として有する有機単量体としては、例えば、塩化(メタ)アクリル酸エチルトリメチルアンモニウム、臭化(メタ)アクリル酸エチルトリメチルアンモニウム、塩化(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム、臭化(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム等の(メタ)アクリル酸誘導体、塩化ビニルベンジルトリメチルアンモニウム、臭化ビニルベンジルトリメチルアンモニウム等のスチレン誘導体等が挙げられる。また、重合体としては、前記単量体の単独重合体や(メタ)アクリル酸誘導体、スチレン誘導体、イタコン酸誘導体、フマル酸誘導体等の単量体との共重合体などが挙げられる。有機単量体や、重合体は、1種類または2種類以上を用いることができる。

【0022】前記の金属酸化物微粒子としては、例えば、酸化錫、リンドーフ酸化錫、酸化インジウム錫、酸化アンチモン錫、酸化アンチモン亜鉛、酸化亜鉛アルミニウムなどが挙げられる。特に、好ましくは、酸化錫、酸化インジウム錫、酸化アンチモン錫が挙げられる。

【0023】微粒子の平均粒径は可視光波長以下であることが好ましい。可視光波長以上になると透明性が著しく低下するため好ましくない。特に0.1 μm 以下であることが好ましい。

【0024】金属酸化物微粒子などの無機物を添加する場合には、その量が層の構成中30重量%以下であることが好ましい。30重量部を超えると層の屈折率が上昇し、減反射層を形成したときの光学性能が劣化するので好ましくない。

【0025】ハードコート層には前記の化合物以外に本発明の効果を損なわない範囲において、その他の成分を含んでも構わない。その他の成分とは特に限定されるものではなく、例えば、無機充填剤、無機または有機顔料、重合体、および重合開始剤、重合禁止剤、酸化防止剤、分散剤、界面活性剤、光安定剤、光吸収剤、レベリング剤などの添加剤などが挙げられる。またウェットコーティング法において成膜後乾燥させる限りは、任意の量の溶媒を添加することができる。

【0026】本発明に用いるハードコート層層の表面抵抗値としては $10^{12}\Omega/cm^2$ 以下であることが好ましい。 $10^{12}\Omega/cm^2$ を超えると帯電防止効果が十分でなくなるため好ましくない。本発明によれば、減反射層を形成した後もハードコート層の表面抵抗値を同程度の範囲に保つことができる。

【0027】本発明においてハードコート層は、生産性の面より、ウェットコーティング法により形成することが好ましい。ウェットコーティングの方法としては公知のもので良く、例えばロールコート法、スピンドル法、ディップコート法などが代表的なものとして挙げられる。ロールコート法等、連続的に形成できる方法が生産性の点より好ましい。また、層を形成した後、活性エネルギー線照射や加熱により硬化反応を行うことができる。

【0028】またハードコート層には、必要に応じて、防眩、ニュートンリング防止、特定波長の光の遮断、密着性の向上、色調補正等の機能を一種類以上付与することができる。

【0029】本発明において、減反射層は從来公知のものでよく、層の形成方法も限定されない。例えばドライコーティング法、ウェットコーティング法等の方法をとることができる。生産性、コストの面より、特にウェットコート法が好ましい。ウェットコーティングの方法としては公知のもので良く、例えばロールコート法、スピンドル法、ディップコート法などが代表的なものとして挙げられる。ロールコート法等、連続的に形成できる方法が生産性の点より好ましい。

【0030】減反射層は基材上に単層もしくは多層構造として形成することができる。例えば低屈折率層の単層もしくは高屈折率層および低屈折率層からなる2層構造が挙げられる。生産性、コスト、減反射効果の観点より、2層構造のものが好ましく挙げられる。

【0031】減反射層の屈折率としては、形成される層がその直下の層より低屈折率であることとを要件とし、その屈折率は1.30～1.55の範囲にあることが好ましい。1.55を超える場合はウェットコーティングでは十分な減反射効果を得ることが難しく、また1.30未満の場合は層を形成するのは現実的に困難である。さらに、2層構造を有する場合は、高屈折率層は直上に形成される低屈折率層より屈折率を高くすることが必要があるので、その屈折率は1.60～1.90の範囲内であることが好ましい。1.60未満では十分な減反射効果を得ることが難しく、またウェットコーティングで1.90を超える層を形成するのは困難である。

【0032】本発明の減反射層の厚みは基材の種類、形状、減反射層の構成によって異なるが、一層あたり可視光波長と同じ厚みもしくはそれ以下の厚みが好ましい。例えば、高屈折率層の膜厚は $125/nH$ ～高屈折率層の厚さ(nm)≤ $200/nH$ 、及び低屈折率層の膜厚

は、 $100/nL$ ～低屈折率層の厚さ(nm)≤ $165/nL$ として設計される。ただし nH 、 nL はそれぞれ高屈折率層、低屈折率層の屈折率である。

【0033】高屈折率層を構成する無機材料としては、特に限定されるものではないが、例えば酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化タンタル、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化ジルコニウム、酸化インジウム錫、酸化インジウム錫等が挙げられる。特に屈折率の点より酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛が好ましく挙げられる。また有機单量体や重合体をバインダーとして用いることができる。

【0034】前記の無機材料の微粒子を含む高屈折率層は、ウェットコーティング法により形成することができる。この際、無機材料は、好ましくは層中に60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上含まれていることが好ましい。60重量%以下では高屈折率層の屈折率が低くなり、光学性能が低下するため好ましくない。また微粒子の平均粒径は層の厚みを大きく超えないことが好ましく、特に $0.1\mu m$ 以下であることが好ましい。平均粒径が大きくなると、散乱が生じるなど、高屈折率層の光学性能が低下するため好ましくない。

【0035】また必要に応じて微粒子表面を各種カッピング剤等により修飾することができる。各種カッピング剤としては例えば、有機置換された珪素化合物、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン等の金属アルコキシド、有機酸塩等が挙げられる。

【0036】低屈折率層の材料としては酸化珪素、フッ化ランタン、フッ化マグネシウム、フッ化セリウム、フッ化マグネシウム等の無機物や含フッ素有機物を単独または混合物として用いることができる。また非フッ素系单量体や重合体をバインダーとして用いることができる。

【0037】前記の含フッ素有機化合物は特に限定されるものではないが、例えば单官能もしくは多官能の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル、含フッ素イタコン酸エステル、含フッ素マレイン酸エステル、含フッ素珪素化合物等の单量体、およびそれらの重合体等が挙げられる。特に反応性の観点より含フッ素(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。これら含フッ素有機化合物を硬化させることにより、低屈折率かつ高硬度の層を形成することができる。

【0038】前記の单官能含フッ素(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸-2,2,2-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸-2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル、(メタ)アクリル酸-2,2,3,3,4,4,5,5-ノナフルオロベンチル、(メタ)アクリル酸-2,2,3,3,4,4,5,5,

6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシル、(メタ) アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチル、(メタ) アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペントデカフルオロオクチル、(メタ) アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘプタデカフルオロノニル、(メタ) アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロデシル、(メタ) アクリル酸-3, 3, 3-トリフルオロプロピル、(メタ) アクリル酸-3, 3, 4, 4, 4-ペントフルオロブチル、(メタ) アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロベンチル、(メタ) アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 6, 6-ノナフルオロヘキシル、(メタ) アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ウンデカフルオロヘプチル、(メタ) アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチル、(メタ) アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロノニル、(メタ) アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-ノナデカフルオロウンデシル、(メタ) アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 11, 11-ヘプタデカフルオロデシル、(メタ) アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 11, 11-ノナデカフルオロウンデシル、(メタ) アクリル酸-(1-トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル、(メタ) アクリル酸-(2-ヒドロキシ)-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロヘプチル、(メタ) アクリル酸-(2-ヒドロキシ)-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-ノナデカフルオロウンデシル、(メタ) アクリル酸-(2-ヒドロキシ)-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13-ヘンエイコサフルオロトリデシル等が挙げられる。

【0039】前記の多官能含フッ素(メタ)アクリル酸エステルとしては、2官能ないし4官能の含フッ素(メタ)アクリル酸エステルが好ましく挙げられる。その中で2官能の含フッ素(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-4, 4, 4-トリフルオロブタン、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 5-ペントフル

オロペンタン、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ヘプタフルオロヘキサン、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロヘプタン、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクタン、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-トリデカフルオロノナン、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ペントデカフルオロデカン、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-ヘプタデカフルオロデカン、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-ノナデカフルオロドデカン、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘプタデカフルオロドデカン、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-4-トリフルオロメチル-5, 5, 5-トリフルオロベンタン、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-5-トリフルオロメチル-6, 6, 6-トリフルオロヘキサン、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-3-メチル-4, 4, 5, 5, 5-ペントフルオロベンタン、1, 2-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-3-メチル-4, 4, 5, 5, 6, 6-ヘキサフルオロヘキサン、1, 4-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタン、1, 5-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロベンタン、1, 6-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサン、1, 7-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘプタン、1, 8-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロオクタン、1, 9-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-テトラデカフルオロノナン、1, 10-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロデカン、1, 11-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-オクタデカフルオロウンデカン、1, 12-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-エ

イコサフルオロドデカン、2-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、2-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロペンチル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、2-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6-ヘプタフルオロヘキシル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、2-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロヘプチル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、2-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 8, 8, 9, 9, 9-トリデカフルオロノニル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、2-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-ノナデカフルオロウンデシル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、2-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-ノナフルオロヘキシル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、1- (メタ) アクリロイルオキシメチル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、1- (メタ) アクリロイルオキシメチル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート等を好ましく挙げることができる。

【0040】特に好ましくは1, 2-ジ (メタ) アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-ヘプタデカフルオロドデカン、1, 10-ジ (メタ) アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロデカン、2-ヒドロキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロウンデシル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナートが挙げられる。これらのジ (メタ) アクリル酸エステルは、使用に際して単独もしくは混合物として用いることができる。

【0041】さらに前記の2官能以外の含フッ素多官能 (メタ) アクリル酸エステルとしては、3官能および4官能の含フッ素多官能 (メタ) アクリル酸エステルが挙げられる。該3官能の含フッ素多官能 (メタ) アクリル酸エステルの具体的な例としては、例えば、2- (メタ) アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロヘプチル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、2- (メタ) アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ウンデカフルオロノニル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、2- (メタ) アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘプタデカフルオロウンデシル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナートが挙げられる。

ロウンデシル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、3- { (1-トリフルオロメチル) オクタフルオロシクロペンチル} -2-アクリロイルオキシプロピル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、3- { (1-トリフルオロメチル) デカフルオロシクロヘキシル} -2-アクリロイルオキシプロピル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、3- { (1-トリフルオロメチル) ヘキサフルオロシクロブチル} -2-アクリロイルオキシプロピル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、さらに、1- (メタ) アクリロイルオキシメチル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、1- (メタ) アクリロイルオキシメチル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロオクチル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、1- (メタ) アクリロイルオキシメチル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、2- { (1-トリフルオロメチル) オクタフルオロシクロペンチル} -1- (アクリロイルオキシメチル) エチル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、2- { (1-トリフルオロメチル) デカフルオロシクロヘキシル} -1- (アクリロイルオキシメチル) エチル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート、2- { (1-トリフルオロメチル) ヘキサフルオロシクロブチル} -1- (アクリロイルオキシメチル) エチル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナート等が挙げられる。特に好ましくは2- (メタ) アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘプタデカフルオロウンデシル-2', 2'-ビス { (メタ) アクリロイルオキシメチル} プロピオナートが挙げられる。

【0042】また、4官能の含フッ素多官能 (メタ) アクリル酸エステルの具体的な例としては、1, 2, 7, 8-テトラ (メタ) アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5-テトラフルオロオクタン、1, 2, 8, 9-テトラ (メタ) アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6-ヘキサフルオロノナン、1, 2, 9, 10-テトラ (メタ) アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-オクタフルオロデカン、1, 2, 10, 11-テトラ (メタ) アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-デカフルオロウンデカン、1, 2, 11, 12-テトラ (メタ) アクリロイルオキシ-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8,

9, 9-ドデカフルオロドデカン等を好ましくあげることができる。特に好ましくは1, 2, 9, 10-テトラ(メタ)アクリロイルオキシー-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-オクタフルオロデカン、1, 2, 11, 12-テトラ(メタ)アクリロイルオキシー-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ドデカフルオロドデカンが挙げられる。使用に際しては、前記の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルは、単独もしくは混合物として用いることができる。

【0043】前記の含フッ素珪素化合物の具体的な例としては、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、(3, 3, 4, 4, 4-ペントフルオロブチル)トリメトキシシラン、(3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロベンチル)トリメトキシシラン、(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル)トリメトキシシラン、(3, 3, 4, 4, 5, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ウンデカフルオロヘプチル)トリメトキシシラン、(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロ)トリメトキシシラン、(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ペントデカフルオロ)トリメトキシシラン、(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロ)トリメトキシシラン、(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 11, 11-ノナデカフルオロ)トリメトキシシラン、(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12-ヘンエイコサフルオロ)トリメトキシシラン等を好ましく挙げることができる。

【0044】前記の含フッ素重合体としては、前記の单官能含フッ素单量体の単独重合体、共重合体、もしくはフッ素を含まない单量体との共重合体等の直鎖状重合体、鎖中に炭素環や複素環を含む重合体、環状重合体、樹型重合体などが挙げられる。

【0045】前記の非フッ素系单量体としては、従来公知のものを用いることができる。例えば单官能もしくは多官能の(メタ)アクリル酸エステルやエチルシリケート等の珪素化合物等が挙げられる。

【0046】高屈折率層、低屈折率層の減反射層には前記の化合物以外に本発明の効果を損なわない範囲において、その他の成分を含んでも構わない。その他の成分とは特に限定されるものではなく、例えば、無機充填剤、無機または有機顔料、重合体、および重合開始剤、重合禁止剤、酸化防止剤、分散剤、界面活性剤、光安定剤、光吸収剤、レベリング剤などの添加剤などが挙げられる。またウェットコーティング法において成膜後乾燥させる場合は、任意の量の溶媒を添加することができる。

【0047】減反射層はウェットコーティングにより成膜した後、熱や紫外線、電子線などの活性エネルギー線

の照射や加熱により硬化反応を行って層を形成することができる。また、活性エネルギー線による硬化反応は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0048】さらに、透明基材とハードコート層の間、もしくは減反射層の間に、一層以上の層を形成することができる。この層は無機物、有機物、もしくはこれらの混合物を用いることができる。その厚みは0.005~20μmが好ましく、層の形成方法は、特に限定されない。またこれらの層には防眩、ニュートンリング防止、特定波長の光の遮断、層間の密着性の向上、導電性、色調補正等の機能を一種類以上付与することができる。

【0049】前記の減反射材は、減反射効果、高光線透過率および帯電防止能を必要とする用途に用いることができる。特に電子画像表示装置の表面反射を抑える目的で用いることができる。これらの用途に用いる場合には減反射材の減反射層を形成していない面にあらかじめ接着層を設け、対象物に貼り合せて用いることができる。接着層に用いられる材料としては特に限定されるものではないが、例えば、アクリル系粘着剤、紫外線硬化型接着剤、熱硬化型接着剤等を挙げることができる。また、この接着層には特定波長の光の遮断、コントラスト向上、色調補正等の機能を一種類以上付与することができる。

【0050】前記の電子画像表示装置としては、例えば、ブラウン管、プラズマパネルディスプレイ(PDP)、液晶表示装置等を挙げることができる。該表面に直接、もしくは前面に配置する透明材料に減反射材の減反射層を形成していない面が接するように接着層を介して密着させ用いることができる。

【0051】

【発明の効果】本発明の減反射材は、高い減反射効果および帯電防止能が得られる。また本発明の製造方法は、高い減反射効果および帯電防止能を有する減反射材を高い生産性で製造することができるものである。電子画像表示装置に使用することができる。

【0052】

【実施例】以下、実施例に基づき更に詳細に説明する。なお、溶媒乾燥後の膜の屈折率は以下のように測定した。

(1) 屈折率1.50のアクリル板(商品名「デラグラスA」、旭化成工業株式会社製)上に、ディップコーティング(杉山元理化学機器株式会社製)により、減反射層用塗液をそれぞれ乾燥膜厚で1/4を示す光の波長が550nm程度になるように層の厚さを調整して塗布した。

(2) 乾燥後、紫外線照射装置(岩崎電気株式会社製)により窒素雰囲気下で120W高圧水銀灯を用いて、400mJの紫外線を照射し硬化した。

(3) アクリル板裏面をサンドペーパーで荒らし、黒色塗料で塗りつぶしたものを分光光度計(「U-best

50」、日本分光株式会社製)により、5°、-5°正反射率を測定した。

(4) 反射率の極値Rより以下の式により屈折率を計算した。

【0053】

【数1】

$$\text{屈折率} = \sqrt{1.50 \times \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}}$$

【0054】製造例1 ハードコート層用塗液(HC-1)の調製

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート70重量部、トリアクリル酸テトラメチロールメタン20重量部、1,6-ビス(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ヘキサン10重量部、平均粒径が0.07μmの酸化インジウム錫微粒子20重量部、光重合開始剤(商品名「IRGACURE 184」、チバガイギー株式会社製)4重量部、イソプロパノール100重量部を混合しハードコート層用塗液(HC-1)を調製した。

【0055】製造例2 ハードコート層用塗液(HC-2)の調製

酸化インジウム錫微粒子に代えて、(塩化2-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム)-[m-イソプロペニル- α -メチルビニルベンジルイソシアネート- ω -(2-エチルヘキサノキシ)-ポリ(ヘキサンノン酸)付加物]共重合体10重量部を用いた以外は製造例1と同様にして、ハードコート層用塗液(HC-2)を調製した。

【0056】製造例3 ハードコート層用塗液(HC-3)の調製

酸化インジウム錫微粒子に代えて、塩化3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム40重量部を用いた以外は製造例1と同様にして、ハードコート層用塗液(HC-3)を調製した。

【0057】製造例4 ハードコート層用塗液(HC-4)の調製

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート70重量部、トリアクリル酸テトラメチロールメタン20重量部、1,6-ビス(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ヘキサン10重量部、光重合開始剤(商品名「IRGACURE 184」、チバガイギー株式会社製)4重量部、イソプロパノール100重量部を混合しハードコート層用塗液(HC-4)を調製した。

【0058】製造例5 ハードコート層用塗液(HC-5)の調製

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート70重量部、トリアクリル酸テトラメチロールメタン20重量部、1,6-ビス(3-アクリロイルオキシ-2-ヒド

ロキシプロピルオキシ)ヘキサン10重量部、平均粒径が0.07μmの酸化インジウム錫微粒子100重量部、光重合開始剤(商品名「IRGACURE 907」、チバガイギー株式会社製)4重量部、イソプロパノール100重量部を混合しハードコート層用塗液(HC-5)を調製した。

【0059】製造例6 高屈折率層用塗液(H-1)の調製

平均粒径が0.06μmの酸化亜鉛微粒子を85重量部、トリアクリル酸テトラメチロールメタン15重量部、ブチルアルコール900重量部、光重合開始剤(商品名「IRGACURE 907」、チバガイギー株式会社製)1重量部を混合し高屈折率層用塗液(H-1)を調整した。溶媒乾燥後の硬化物の屈折率は1.69であった。

【0060】製造例7 高屈折率層用塗液(H-2)の調製

酸化亜鉛微粒子に代えて平均粒径が0.05μmの酸化セリウム微粒子を用いた以外は製造例6と同様にして高屈折率層用塗液(H-2)を調製した。溶媒乾燥後の硬化物の屈折率は1.77であった。

【0061】製造例8 高屈折率層用塗液(H-3)の調製

酸化亜鉛微粒子に代えて平均粒径が0.03μmの酸化チタン微粒子を用いた以外は製造例6と同様にして高屈折率層用塗液(H-3)を調製した。溶媒乾燥後の硬化物の屈折率は1.78であった。

【0062】製造例9 高屈折率層用塗液(H-4)の調製

平均粒径が0.03μmの酸化チタン微粒子を50重量部、トリアクリル酸テトラメチロールメタン50重量部、ブチルアルコール900重量部、光重合開始剤(商品名「IRGACURE 907」、チバガイギー株式会社製)2重量部を混合し高屈折率層用塗液(H-4)を調製した。溶媒乾燥後の硬化物の屈折率は1.58であった。

【0063】製造例10 低屈折率層用塗液(L-1)の調製

1,2,9,10-テトラアクリロイルオキシ-4,4,5,5,6,6,7,7-オクタフルオロデカン50重量部、シリカ微粒子(商品名「XBA-ST」、日本化成株式会社製)120重量部、2',2'-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオン酸(2-ヒドロキシ)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-ノナデカフルオロウンデシル、10重量部、ブチルアルコール900重量部、光重合開始剤(商品名「KAYACURE BMS」、日本化成株式会社製)5重量部を混合し低屈折率層用塗液(L-1)を調整した。溶媒乾燥後の硬化物の屈折率は1.47であった。

【0064】製造例11 低屈折率層用塗液 (L-2)
の調製

1, 10-ジアクリロイルオキシー-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-オクタデカフルオロデカン70重量部、テトラアクリル酸テトラメチロールメタン20重量部、ブチルアルコール900重量部、光重合開始剤（商品名「KAYACURE BMS」、日本化薬株式会社製）5重量部を混合し低屈折率層用塗液 (L-2) を調製した。溶媒乾燥後の硬化物の屈折率は1.42であった。

【0065】実施例1-1～1-6

厚みが188μmのPETフィルム（商品名「A4100」、東洋紡績株式会社製）上に、製造例1で調製したハードコート用塗液HC-1をバーコーターを用いて乾燥膜厚4μm程度になるように塗布し、紫外線照射装置（岩崎電気株式会社製）により120W高圧水銀灯を用いて400mJの紫外線を照射し硬化し、ハードコート処理PETフィルムを作製した。その上に、ディップコーター（杉山元理化学機器株式会社製）により、製造例6～8にて調製した減反射層用塗液H-1～3をそれぞれ乾燥膜厚で1/4を示す光の波長が550nm程度になるように層の厚さを調整して塗布した後、紫外線照射装置（岩崎電気株式会社製）により窒素雰囲気下で120W高圧水銀灯を用いて、400mJの紫外線を照射し硬化した。その上に同様にして、製造例10, 11にて調製した低屈折率層用塗液L-1, 2をそれぞれ乾燥膜厚が、550nmで最小反射率を示すように調製し塗布、硬化し減反射材を作製した。得られた減反射材の分光反射率、全光線透過率および表面抵抗値を以下のように測定した。結果をそれぞれ表1に示した。

分光反射率：導電性減反射材の裏面をサンドベーパーで荒らし、黒色塗料で塗りつぶしたものを分光光度計

表1

	実施例					
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
ハードコート	HC-1	HC-1	HC-1	HC-1	IHC-1	IHC-1
高屈折率層	H-1	H-1	H-2	H-2	H-3	H-3
低屈折率層	L-1	L-2	L-1	L-2	L-1	L-2
最小反射率 %	0.9	0.5	0.4	0.3	0.4	0.3
全光線透過率 %	91.2	92.1	91.9	92.2	92.0	92.4
表面抵抗値 Ω/cm^2	2×10^9	1×10^9	3×10^9	6×10^9	9×10^9	1×10^9
埃の付着テスト	○	○	○	○	○	○

【0069】

（「U-best 50」、日本分光株式会社製）により、5°、-5° 正反射率を測定した。

最小反射率：減反射材の裏面をサンドベーパーで荒らし、黒色塗料で塗りつぶしたものを分光光度計（「U-best 50」、日本分光株式会社製）により、400nmから800nmの波長範囲の5°、-5° 正反射スペクトルを測定し、その最小値を読み取った。

全光線透過率：ヘイズメーター（「NDH 2000」、日本電色工業株式会社製）により全光線透過率を測定した。

表面抵抗値：表面抵抗計（「DSM 8103」、東亜電波工業株式会社製）により測定した。また、減反射材の表面をポリプロピレンワイパー（商品名「キムテックス」、株式会社クレシア製）で50回摩擦した後、タバコの灰に約3mmの距離まで近づけ、静電気による埃の付着のテストを行った。結果は殆ど灰が付着しないものを○、少量の灰が付着するものを△、多量の灰が付着するものを×として評価し、表1に示す。

【0066】実施例2-1～2-6

ハードコート層用塗液にHC-2を用いた以外は実施例1と同様にして減反射材を作製した。また実施例1と同様に減反射材の分光反射率、全光線透過率および表面抵抗値の測定、および埃の付着のテストを行った。結果をそれぞれ表2に示す。

【0067】実施例3-1～3-6

ハードコート層用塗液にHC-3を用いた以外は実施例1と同様にして減反射材を作製した。また実施例1と同様に減反射材の分光反射率、全光線透過率および表面抵抗値の測定、および埃の付着のテストを行った。結果をそれぞれ表3に示す。

【0068】

【表1】

【表2】

表2

	実施例					
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
ハードコート	HC-2	HC-2	HC-2	HC-2	HC-2	HC-2
高屈折率層	H-1	H-1	H-2	H-2	H-3	H-3
低屈折率層	L-1	L-2	L-1	L-2	L-1	L-2
最小反射率 %	1.0	0.6	0.5	0.4	0.5	0.3
全光線透過率 %	90.1	90.5	90.9	91.0	90.5	90.9
表面抵抗値 Ω/cm^2	5×10^{10}	5×10^{10}	4×10^{10}	5×10^{10}	5×10^{10}	4×10^{10}
埃の付着テスト	○	○	○	○	○	○

【0070】

【表3】

表3

	実施例					
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
ハードコート	HC-3	HC-3	HC-3	HC-3	HC-3	HC-3
高屈折率層	H-1	H-1	H-2	H-2	H-3	H-3
低屈折率層	L-1	L-2	L-1	L-2	L-1	L-2
最小反射率 %	0.9	0.5	0.4	0.3	0.4	0.3
全光線透過率 %	91.1	92.2	91.9	92.3	92.0	92.2
表面抵抗値 Ω/cm^2	8×10^{11}	7×10^{11}	8×10^{11}	8×10^{11}	6×10^{11}	6×10^{11}
埃の付着テスト	△	△	△	△	△	△

【0071】比較例1および2

それぞれハードコート層用塗液HC-4およびHC-5を用いた以外は表1中の実施例1-1と同様にして減反射材を作製した。また実施例1と同様に減反射材の分光反射率、全光線透過率および表面抵抗値の測定、および埃の付着のテストを行った。結果を表4に示す。

【0072】比較例3

高屈折率層用塗液H-4を用いた以外は表1中の実施例1-1と同様にして減反射材を作製した。また実施例1と同様に減反射材の分光反射率、全光線透過率および表面抵抗値の測定、および埃の付着のテストを行った。結果を表4に示す。

【0073】

【表4】

表4

	実施例	比較例			
		1-1	1	2	3
ハードコート	HC-1	HC-4	HC-5	HC-1	
高屈折率層	H-1	H-1	H-1	H-4	
低屈折率層	L-1	L-1	L-1	L-1	
最小反射率 %	0.9	0.9	1.4	1.7	
全光線透過率 %	91.2	91.3	90.1	90.4	
表面抵抗値 Ω/cm^2	2×10^9	1×10^{14}	4×10^9	3×10^9	
埃の付着テスト	○	×	○	○	

【0074】表1～3において、実施例として製造された減反射材は最小反射率1%以下かつ帯電防止機能を兼備している。比較例1は表面抵抗値が実施例に比べて高く、帯電防止能を有さないので表面に埃の付着が起こりやすい。比較例2では最小反射率が高く、減反射効果が十分に得られていない。比較例3では最小反射率が高く、減反射効果が劣化している。

【0075】実施例4

実施例1-1で作成した減反射材の裏面にアクリル系粘着剤シート（商品名「ノンキャリア」、リンテック株式会社製）をハンドローラーにより貼り、ブラウン管式テレビ表面に均一に貼り合せた。その結果、貼り合わせを行っていない面に対し背景光の反射が抑えられ、非常に鮮明な画像が得られた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 7	識別記号	F I	(参考)
C 0 8 J 7/06	C E Z	C 0 9 K 3/16	1 0 1 A
C 0 9 K 3/16	1 0 1	C 0 8 L 101:00	
G 0 2 B 1/10		G 0 2 B 1/10	A
// C 0 8 L 101:00			Z

F ターム(参考) 2K009 AA05 AA15 BB11 CC03 CC09
 CC26 DD02 EE03
 4F006 AA02 AA12 AA17 AA22 AA35
 AA36 AA38 AB19 AB24 AB74
 BA14 CA05 DA04 EA03 EA05
 4F100 AA01D AA01E AA17D AA21D
 AA25D AH00B AK17B AK42
 AR00B AR00C AR00D AR00E
 AT00A BA03 BA04 BA05
 BA07 BA10B BA10D CC00B
 CC00C DE01D EH46 EJ08
 JG04B JK12B JK12C JN01A
 JN06D JN06E JN18D JN18E
 YY00B
 4J011 AC04 QA03 QA32 SA00 UA01
 UA03 VA01 VA09 WA10 XA02
 4J100 AL08P AL65P AL67P BB07P
 BB12P BB18P BC02P CA01
 DA64 FA17 JA32 JA43